Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butanreihe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

URS PETER WEIS
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A.G.
1946

Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butanreihe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

URS PETER WEIS

aus Basel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A.G.
1946

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. *H. Rupe* und Dr. *E. Schlittler*.

Basel, den 18. Juni 1946.

Prof. Dr. *A. Speiser*,
Dekan.

Herrn *Urs Peter Weis* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 18. Juni 1946 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 18. Juni 1946 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butanreihe

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIX, Fasciculus Septimus 1946.

Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butan-Reihe.

Nachdem von *P. Ruggli* und *P. Zeller*[1]) das 1,4-Diphenyl-butandion-2,3 dargestellt und beschrieben wurde, interessierte es uns, das 1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2 (V), als zweites mögliches α-Diketon der Reihe, sowie dessen Reduktionsprodukte kennen zu lernen.

Zur Darstellung des 1,4-Diphenyl-butan-dions-1,2 versuchten wir die drei folgenden Wege:

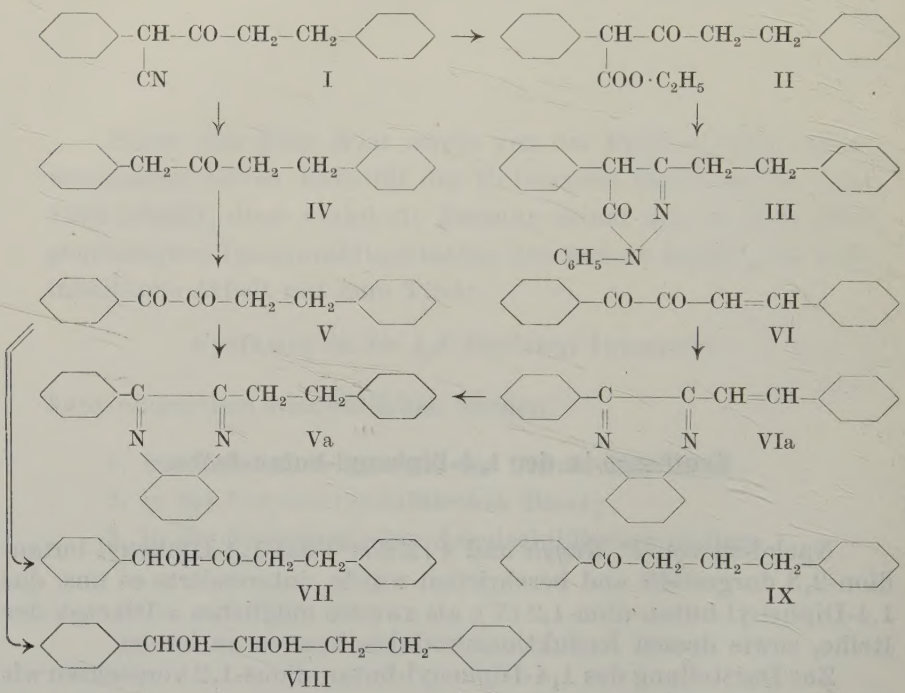
1. Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX) mit Selendioxyd,
2. Oxydation von 1,4-Diphenylbutanon-2 (IV) mit Selendioxyd,
3. Kondensation von Phenyl-methyl-diketon mit Benzaldehyd und anschliessend daran Hydrierung der C—C-Doppelbindung.

1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX) wurde nach *K. v. Auwers* und *K. Möller*[2]) dargestellt. Für die Darstellung von 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) wurde die Vorschrift von *P. Haworth, C. R. Mavin* und

[1]) Helv. **28**, 741, 747 (1945).
[2]) J. pr. [2] **109**, 150 (1925).

G. Sheldrick[1]) teilweise weitgehend modifiziert. Zur Kondensation von Benzylcyanid und Hydrozimtsäure-ester wurde an Stelle von Kaliumäthylat Natriumäthylat oder Natriumamid verwendet; die Verseifung des entstehenden Nitrils wurde anstatt mit Salzsäure zum Säureamid und mit Natronlauge zur Säure, direkt in einem Schritt zur Säure unter Verwendung einer fast konz. Schwefelsäure, ähnlich wie die Verseifung von Aceto-benzylcyanid[2]), durchgeführt.

Vom Nitril wurde eine zweite, labile Modifikation vom Smp. 90—93° gefunden, die schon beim Umkrystallisieren in die stabile übergeht. Von der stabilen Form wurde ein Semicarbazon dargestellt, und die stabile Form ferner zum Ester (II) verseift und dieser mit Phenylhydrazin zum Pyrazolon (III) umgesetzt.



Für die Oxydationen von IX und IV mit Selendioxyd[3]) erwiesen sich Dioxan und Eisessig als die günstigsten Lösungsmittel, das kolloidale Selen schied sich darin am raschesten in seiner schwarzen Modifikation ab. In Benzol, Toluol und Xylol hingegen blieben bis zu 20% der Gesamtmenge des Selens kolloidal gelöst und verunmöglichten eine Reingewinnung des Diketons (V). Da bei der Destil-

[1]) Soc. **1934**, 1423.

[2]) *P. C. Julian* und *J. Oliver*, Org. Synth. **18**, 54 (1938).

[3]) *G. Stein*, Z. angew. Ch. **54**, 146 (1941), Zusammenfassung über Oxydationen mit Selendioxyd.

lation im Hochvakuum kolloidal gelöstes Selen mit dem Diketon überdestillierte, musste es durch eine Reinigungsoperation zuerst entfernt werden. Nachdem weder eine Extraktion des Diketons mit verdünnten Alkalien bei 0°[1]), wegen der geringen Löslichkeit des Diketons (V), noch eine Chromatographie, noch eine Spaltung des Semicarbazons zum Ziele geführt hatten, wurde das Diketon (V) in Form seiner Natriumhydrogensulfit-Additionsverbindung durch Waschen mit Äther vollständig vom kolloidalen Selen befreit. Nach Zersetzen mit Sodalösung (warme 10-proz. oder kalte gesättigte) kann das Diketon (V) durch Destillation im Hochvakuum leicht rein erhalten werden. Die Oxydationen wurden im siedenden Wasserbad vorgenommen (bei höherer Temperatur nahm die Ausbeute rasch ab) und wurden nach Abscheidung von 80% der theoretischen Menge Selen abgebrochen. Für die Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX) waren 26 Stunden, von 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) 5—6 Stunden erforderlich. Aus 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX) konnte indes kein Diketon[2]), aus 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) konnten bei Verwendung von Dioxan oder Eisessig als Lösungsmittel 45% der Theorie an Diketon (V) isoliert werden. Das Butanon-2 (IV) wird offenbar leichter zum Diketon (V) oxydiert, als das Butanon-1, was mit der zusätzlichen Aktivierung der Methylengruppe durch den Phenylkern erklärt werden kann. So gelang es doch *Chakravarti* und *Swamivatan*[3]) und *Swamivatan*[4]), substituierte Phenyl-essigsäuren mit Selendioxyd zu den entsprechenden Phenyl-glyoxylsäuren zu oxydieren, obwohl allgemein Carboxylgruppen und Phenylkerne allein nicht genügend aktivierend wirken[5]). Neben dieser erleichterten Bildung des Diketons (V) aus Butanon-2 (IV) ist auch noch die Möglichkeit der Weiteroxydation des Diketons in Betracht zu ziehen[5]). Die entstehenden Polyketone sind nämlich weit unbeständiger und zerfallen leicht unter Zerreissen der Kohlenstoffkette. So müssen auch folgende ältere Oxydationen gedeutet werden, bei denen die Ausbeute nie 35% übersteigt: Acetylaceton zu Triketopentan[6]), Di(isoduryloyl)methan zu Mesityltriketon[7]), Acetessigester zu Diketobuttersäure-ester[8]), Malonester zu Mesoxalester[9]). Dies führt zur Annahme, dass bei der Oxydation von Butanon-1 (IX) infolge der langen Reaktionsdauer das entstehende Diketon (V) seinerseits weiter oxydiert wird und deshalb ca. 60% Ausgangsmaterial unverändert zurückbleiben.

---

[1]) *G. Stein*, loc. cit.
[2]) Dafür konnten ca. 60% Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.
[3]) *R. N. Chakravarti* und *Swamivatan*, Current Sci. **2**, 472 (1934); C. **1934**, II, 1295.
[4]) *R. N. Chakravarti*, J. Indian Chem. Soc. **20**, 382 (1943).
[5]) *G. Stein*, loc. cit.
[6]) *P. Piutti*, G. **66**, 276 (1936).
[7]) *M. Calvin* und *C. Wood*, Am. Soc. **62**, 3152 (1940).
[8]) *R. C. Fuson, J. F. Matuscewski* und *A. R. Grey*, Am. Soc. **56**, 2099 (1934).
[9]) *R. Müller*, B. **66**, 1668 (1933).

Das 1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2 (V), erhalten durch Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV), bildet als α-Diketon intensiv gelbe Krystalle vom Smp. 17°. Gegen Oxydationsmittel ist es bedeutend beständiger als das 1,4-Diphenyl-butan-dion-2,3 oder das 1,4-Diphenyl-propan-dion-1,2. Im Gegensatz zu diesen beiden wird es von Luftsauerstoff nicht angegriffen; verschlossen ist es jahrelang haltbar ohne Änderung des Schmelzpunktes und ohne Geruch nach Benzaldehyd. Mit Eisen(III)-chlorid gibt es keine Färbung. Die Enolisation scheint wenig begünstigt zu sein (keine Enolreaktion mit $FeCl_3$, keine Enolderivate, relative Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, tiefer Schmelzpunkt); dies ist leicht erklärbar, da keine Doppelbindung in Konjugation mit einem Phenylkern entstehen kann, wie dies bei den beiden Diketonen 1,4-Diphenyl-butan-dion-2,3 und 1,4-Diphenyl-propan-dion-1,2 der Fall ist. In seinen Eigenschaften steht es dem Phenyl-methyl-diketon viel näher.

Das Diketon gibt mit o-Phenylen-diamin ein Chinoxalin (Va), mit Semicarbazid krystallösungsmittelhaltige Semicarbazone, mit Phenylhydrazin 3 isomere Monophenylhydrazone, die sich teilweise ineinander umlagern lassen; jedoch erhielten wir kein Osazon, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit der Monophenylhydrazone. Gegen Säuren ist das Diketon (V) beständig, relativ beständig gegen verdünnte Alkalien, unbeständig gegen konz. Alkalien; es entstehen damit rote Öle, aus denen jedoch weder die entsprechende Benzilsäure noch das substituierte Chinon (Kondensation zweier Molekel) erhalten werden konnte.

Durch die Kondensation von Phenyl-methyl-diketon mit Benzaldehyd und Natronlauge als Kondensationsmittel entstand ein farbloser Körper vom Smp. 162° und der Summenformel $C_{18}H_{16}O_2$. Da er nicht das gesuchte, ungesättigte Diketon darstellt, wurde er nicht weiter untersucht. Weitere Kondensationen wurden mit Piperidin oder Piperidin-acetat vorgenommen und ergaben in schlechter Ausbeute das ungesättigte Diketon (VI) als gelbe Krystalle vom Smp. 55—56°. Dieses Diketon (VI) bildet ein Chinoxalin (VIa), das bei der katalytischen Hydrierung, unter Anlagerung von einem Mol Wasserstoff an die C—C-Doppelbindung, in das Chinoxalin (Va) des Diketons (V) vom Smp. 17° übergeht. Da die Kondensation nur schlechte Ausbeuten liefert, musste davon abgesehen werden, auch das ungesättigte Diketon (VI) selbst zu hydrieren. Durch die Hydrierung des Chinoxalins VIa ist festgelegt, dass die Oxydation mit Selendioxyd beim 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) mit Sicherheit die an der zwischen Carbonyl- und Phenyl-Gruppe gelegene Methylengruppe angreift, und dass das entstandene Diketon das gesuchte 1,2-Dion (V) ist.

Wird das 1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2 (V) der katalytischen Hydrierung unterworfen, so entstehen je nach den Bedingungen zwei

verschiedene Produkte: bei der durchgreifenden Hydrierung, mit 2 Mol Wasserstoff (als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Alkohol), das Glykol (VIII); es wurde durch die Benzylidenverbindung charakterisiert. Mit einem Mol Wasserstoff, in einer schwachessigsauren, ätherischen Lösung entsteht das 1,4-Diphenylbutan-ol-1-on-2 (VII). Unter diesen Bedingungen ist das entstehende Oxyketon (VII) sehr schwer löslich und scheidet sich teilweise schon im Verlaufe der Reaktion krystallin ab und wird so vor weitergehender Hydrierung geschützt. Aus Gründen der Analogie teilen wir ihm die Konstitution -ol-1-on-2 zu; unter denselben Bedingungen entsteht nämlich aus dem 1,4-Diphenyl-propan-dion-1,2 das Propan-ol-1-on-2[1]) vom Schmelzpunkt 115°, für das *Kohler* und *Kimball*[2]) einen Konstitutionsbeweis gaben. Andere Wege um zum 1,4-Diphenyl-butan-ol-1-on-2 (VII) zu gelangen, versagten[3]). Vom 1,4-Diphenyl-butanol-1-on-2 (VII) wurde das Phenylhydrazon und das Semicarbazon dargestellt; mit einem Überschuss von Phenylhydrazin konnte kein Osazon gewonnen werden. So wenig wie *Burton* und *Shoppee*[4]) beim Propan-ol-1-on-2, gelang es uns beim Butan-ol-1-on-2 Derivate der Alkoholgruppe zu gewinnen.

Um zum isomeren 1,4-Diphenyl-butan-ol-2-on-1 zu gelangen, versuchten wir ein Enolacetat des Diketons durch Acetylierung in Essigsäure-anhydrid-Pyridin darzustellen, dieses Enolacetat zu hydrieren und das entstehende Ketolacetat zu verseifen. Nach der ersten Reaktionsstufe isolierten wir in guter Ausbeute zwei Körper, Smp. 106° und 157°; der tieferschmelzende wird leicht in den höherschmelzenden Körper umgelagert. Die Körper zeigen saure Eigenschaften, das Molekulargewicht 256 (Titration mit Natronlauge) und die Summenformel $C_{16}H_{13}O_3$. Möglicherweise trat Benzilsäureumlagerung ein.

Experimenteller Teil

(Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

1,4-Diphenyl-1-cyano-butanon-2 (I)[5]).

a) Darstellung mit Natriumamid in Äther[6]).

43 g Natriumamid werden in einem Schliffkolben in 500 cm³ Äther suspendiert. Hierzu tropft man innert ¼ Stunde 117 g frisch destilliertes Benzylcyanid. Nach Abklingen der Ammoniakentwicklung erhitzt man noch ½ Stunde auf dem Wasserbad und lässt dann auf ca. 30° abkühlen. Unter öfterem Umschwenken werden 178 g Hydrozimtsäure-äthylester im Laufe von 20—30 Minuten zugetropft und anschliessend 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt (oder über Nacht stehen gelassen, gleiche Aus-

---

[1]) Versuche von *A. Lutz*.
[2]) *P. Kohler* und *R. H. Kimball*, Am. Soc. **56**, 729 (1934).
[3]) Diss. *Weis*.
[4]) *H. Burton* und *W. Shoppee*, Soc. **1937**, 546.
[5]) *P. Haworth, C. R. Mavin, G. Sheldrick*, Soc. **1934**, 1423.
[6]) Mitbearbeitet von *A. Maeder*.

beute). Das Reaktionsgemisch (das Natriumsalz hat teilweise krystallisiert) wird in 1,5 Liter kaltem Wasser gelöst und drei- bis viermal mit je 200 cm³ Äther extrahiert[1]). Die gereinigte, wässrige Lösung wird mit ca. 70 cm³ Eisessig neutralisiert, nach Verdunsten des Äthers krystallisiert das freie Nitrilketon aus der öligen Schicht. Man wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet auf Ton. Rohausbeute 195—200 g = 78—80%. 3mal aus Alkohol umkrystallisiert: Smp. 73—74° (unkorr.), Lit. 78° korr.[2]). Zur Darstellung von 1,4-Diphenyl-butanon-2 wurde das Rohprodukt verwendet.

b) Darstellung mit Natriumäthylat in Alkohol.

Zu einer Lösung von Natriumäthylat (dargestellt aus 180 cm³ Alkohol und 15 g Natrium) werden 58,5 g Benzylcyanid auf einmal zugegeben und 133 g Hydrozimtsäureester im Laufe einer Viertelstunde zugetropft. Die Lösung wird unter Rühren 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter a). Rohausbeute 80 g = 65%.

4,523 mg Subst. gaben 13,571 mg CO_2 und 2,508 mg H_2O
4,950 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (23°, 741 mm)
$C_{17}H_{17}ON$ Ber. C 81,90 H 6,07 N 5,62%
Gef. „ 81,70 „ 6,19 „ 5,70%

Beim Lösen in konz. Salzsäure und Neutralisieren mit 2-n. Sodalösung scheidet sich das Nitril in Krystallen vom Smp. 90—93° ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erscheint wieder die Modifikation vom Smp. 73—74°.

5,975 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N_2 (22°, 726 mm)
$C_{17}H_{17}ON$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,72%

Semicarbazon. 0,5 g Nitril in 5 cm³ Alkohol, 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid in 5 cm³ Wasser und 0,5 g Kaliumacetat gaben nach 12 Stunden 0,59 g Rohprodukt (93%). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Smp. bei 130—131°.

4,254 mg Subst. gaben 10,856 mg CO_2 und 2,280 mg H_2O
2,196 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N_2 (24°, 741 mm)
$C_{18}H_{18}ON_4$ Ber. C 70,57 H 5,92 N 18,37%
Gef. „ 70,15 „ 5,99 „ 18,37%

1,4-Diphenyl-butanon-2[3]) (IV).

a) Durch Verseifung von 1,4-Diphenyl-1-cyano-butanon-2.

Zur eisgekühlten Mischung von 150 cm³ konz. Schwefelsäure und 15 cm³ Wasser werden 150 g 1,4-Diphenyl-1-cyano-butanon-2 zugerührt, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt; es wird noch ½ Stunde weitergerührt. Die breiige Masse wird auf schwach siedendem Wasserbad bis zum vollständigen Lösen und dann noch 7—10 Minuten länger erhitzt (Temperatur 65—70°). Die Lösung ist dunkelbraun und wird in einer Eiskochsalzmischung rasch auf −10° abgekühlt. 400 cm³ Wasser werden rasch zugegeben und die Mischung wird unter Rühren 2 Stunden auf einem stark siedenden Wasserbad erhitzt. Anfangs starke CO_2-Entwicklung. Die bröckelige Masse wird bald flüssig und bildet die obere Schicht. Nach dem Erkalten wird (auch wenn sich das Keton fest abgeschieden hat) 3—4mal mit je 200 cm³ Äther extrahiert, die vereinigten Ätherextrakte werden mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther wird abdestilliert. Beim Erkalten erstarrt das Keton und wird zur Reinigung im Vakuum destilliert: Sdp. 190—195°/13 mm. Ausbeute 76—81 g = 55—60%. Aus Ligroin-Petroläther ungefällt: weisse Plättchen, Smp. 42—43°. (Lit. 43—44°.)

[1]) Aus der Ätherlösung wurde Hydrozimtester zurückgewonnen.
[2]) *P. Haworth, C. R. Mavin, G. Sheldrick*, Soc. **1934**, 1423.
[3]) *Spiegel*, A. **219**, 34 (1883).

b) Durch Hydrierung von Benzyl-styryl-keton.

1 g Benzyl-styryl-keton[1]), in 20 cm³ Alkohol gelöst, wird mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff sinkt die Geschwindigkeit der Hydrierung rasch auf ein Zehntel. Es wird vom Katalysator abfiltriert und aufgearbeitet. Aus Ligroin-petroläther Smp. 42—43° (Lit. 43—44°). Ausbeute 98%.

1-Phenyl-4-benzyl-acetessigester (II) aus 1,4-Diphenyl-1-cyanobutanon-2 (V).

In die Lösung von 10 g 1,4-Diphenyl-1-cyano-butanon-2 in 50 cm³ absolutem Alkohol wird während 2 Stunden trockenes HCl-gas eingeleitet, nachher wird noch 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert (2 g trocken). Die alkoholische Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft, in Äther aufgenommen, mit 2-n. Salzsäure kräftig durchgeschüttelt und mit 2-n. Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 8,4 g schwach gelbes Öl, die im Hochvakuum destilliert werden. Vorlauf 2 g, Hauptfraktion Sdp. 148—160°/0,05 mm, aus dieser krystallisiert über Nacht 1 g farbloser Krystalle (Keton, Mischprobe 42—43°). Das zurückbleibende Öl wurde noch zweimal im Hochvakuum destilliert, die Fraktion Sdp. 135—137°/0,001 mm war noch nicht ganz rein.

2,326 g Subst. gaben 6,691 mg CO_2 und 1,477 mg H_2O

$C_{19}H_{20}O_3$ Ber. C 77,12 H 6,48%
Gef. „ 78,45 „ 7,10%

1,4-Diphenyl-3-β-phenäthyl-pyrazolon-5 (III).

1 g des Esters II wird mit 0,35 g Phenylhydrazin verrührt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde mit 3 cm³ Alkohol versetzt, erwärmt und über Nacht stehengelassen. Total 1,1 g Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 163—164°. Farblose Prismen.

3,868 mg Subst. gaben 11,517 mg CO_2 und 2,070 mg H_2O
4,130 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N_2 (16°, 729 mm)

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. C 81,39 H 5,64 N 8,26%
Gef. „ 81,21 „ 5,98 „ 8,50%

Oxydationen mit Selendioxyd.

a) Versuch zur Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX).

6,7 g 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX)[2]) wurden mit 3,4 g Selendioxyd in 50 cm³ Dioxan auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach 26 Stunden waren 2,4 g Selen abgeschieden, es wurde wie im folgenden Versuch aufgearbeitet. Es konnte keine Natrium-hydrogensulfit-Verbindung gefasst werden, 4 g Ausgangsmaterial wurden zurückgewonnen.

b) Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) zu 1,4-Diphenyl-butandion-1,2 (V).

Zu der warmen Lösung von 22,3 g Selendioxyd in 100 cm³ Eisessig und 4 cm³ Wasser werden 45 g 1,4-Diphenyl-butanon-2 (IV) auf einmal zugegeben und 5 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird heiss vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und nochmals vom Selen abfiltriert (total 15 g Selen), anschliessend mit 5-proz. Sodalösung und Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wird 50—60 Stunden lang mit technischer Natriumhydrogensulfit-Lösung (400 cm³) geschüttelt, der

[1]) *Goldschmidt* und *Krcmar*, M. **22**, 665 (1901).
[2]) *K. v. Auwers* und *K. Möller*, J. pr. [2] **109**, 150 (1925).

entstandene Niederschlag abfiltriert und so lange mit Äther gewaschen, bis er fast farblos ist (68—70 g, feucht). Mit 200 cm³ warmer 10-proz. Sodalösung zersetzt: gelbes Öl, das ausgeäthert wird. Nochmals filtriert, getrocknet; nach Verdunsten des Äthers gelbes Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Ausbeute 20 g = 44%. Sdp. 115°/0,005 mm, 132°/0,09 mm, 153°/0,12 mm.

Gleiche Ausbeute mit Dioxan als Lösungsmittel.

1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2 bildet gelbe Krystalle vom Smp. 17°; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

4,585 mg Subst. gaben 13,502 mg CO_2 und 2,428 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,65 H 5,92%
Gef. „ 80,36 „ 5,93%

Chinoxalin (Va). 0,24 g Diketon und 0,15 g o-Phenylendiamin in 4 cm³ Alkohol und 1 cm³ Wasser werden zum Sieden erhitzt und 2 Stunden stehengelassen. Das Rohprodukt (0,34 g) wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nädelchen vom Smp. 69—70°.

4,152 mg Subst. gaben 12,908 mg CO_2 und 2,234 mg H_2O
3,506 mg Subst. gaben 0,258 cm³ N_2 (13°, 748 mm)

$C_{22}H_{18}N_2$ Ber. C 85,13 H 5,85 N 9,02%
Gef. „ 84,79 „ 6,02 „ 8,65%

Semicarbazone. 0,55 g Semicarbazid-hydrochlorid in 2 cm³ Wasser, 1,2 g Diketon in 10 cm³ Alkohol und 0,6 g Kaliumacetat werden zum Sieden erhitzt und eine Stunde stehengelassen. Die farblosen Krystalle werden abgesaugt und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 176—177° (4 Krystallbenzol).

1,162; 1,495 mg Subst. gaben 0,128; 0,170 cm³ N_2 (15°, 748 mm; 20,5°, 741 mm)

$C_{42}H_{44}O_2N_6$ Ber. N 12,64 Gef. N 12,85; 12,90%

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Xylol stieg der Schmelzpunkt auf 205—206°. (Der Stickstoffgehalt deutet auf ein Disemicarbazon + 1 Krystallbenzol).

2,198 mg Subst. gaben 0,379 cm³ N_2 (18,5°, 742 mm)
2,946 mg Subst. gaben 0,513 cm³ N_2 (21,5°, 741 mm)

$C_{24}H_{26}O_2N_6$ Ber. N 19,53 Gef. N 19,71; 19,69%

Monophenylhydrazone.

1. Smp. 95°. 0,24 g 1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2 werden mit einer Lösung von 0,8 g Phenylhydrazin in 10 cm³ Alkohol versetzt. Nach 5 Minuten bildet sich beim Reiben mit dem Glasstab ein weisser Niederschlag. An der Luft, mit Wasser oder mit Alkohol färbt er sich sofort gelb. Die Krystalle wurden daher mit Petroläther gewaschen, 2 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet und sofort analysiert. Smp. 95—96°.

3,593 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N_2 (23°, 745 mm)

$C_{22}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,53 Gef. N 8,48%

2. Smp. 124°. Wird die Lösung von 0,24 g Diketon und 0,5 g Phenylhydrazin in 4 cm³ Alkohol 4 Minuten zum Sieden erhitzt, so scheiden sich beim Stehen über Nacht gelbe Nädelchen in fast quantitativer Ausbeute ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt der Smp. konstant bei 123—124°.

4,248 mg Subst. gaben 12,521 mg CO_2 und 2,457 mg H_2O
4,221; 3,378 mg Subst. gaben 0,315; 0,258 cm³ N_2 (23,5°, 739 mm; 23°, 748 mm)

$C_{22}H_{20}ON_2$ Ber. C 80,46 H 6,14 N 8,53%
Gef. „ 80,50 „ 6,48 „ 8,37; 8,67%

Das Monophenylhydrazon 1 geht beim Erwärmen in Alkohol oder auch nur schon beim längern Stehen in gelbe Nädelchen über, die nach Umkrystallisieren den Smp. 123—124° und mit der Modifikation 2 keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen.

3. Smp. 144—145°. Das Diketon wurde mit einem grossen Überschuss an Phenylhydrazin eine Stunde in Eisessig-Methanol auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten konnte man gelbe Nädelchen isolieren. Aus Alkohol umkrystallisiert: Smp. 144 –145°.

4,365 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N_2 (27°, 740 mm)

$C_{22}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,53 Gef. N 8,26%

Durch längeres Kochen der Monophenylhydrazone 2 und 3 mit Phenylhydrazin konnte kein Osazon erhalten werden.

Kondensationen von Phenyl-methyl-diketon mit Benzaldehyd.

a) Mit Natronlauge als Kondensationsmittel.

3 g Phenyl-methyl-diketon[1]), 2,3 g Benzaldehyd und 4 g Ätznatron in 15 cm³ Wasser werden ½ Stunde geschüttetl. Die Temperatur steigt zu Beginn auf 40°; die Masse wird langsam fest. Die alkalische Lösung wird abgegossen und der Rückstand mit Wasser geschüttelt, bis er fest ist, dann abgesaugt und mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen wird in Eisessig gelöst. Beim Abkühlen fallen zuerst einige Tropfen ölig aus, von denen abdekantiert wird, nachher krystallisiert ein hellgelber Niederschlag aus, die Hauptmenge erst beim Verdünnen mit Wasser. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther schmilzt die Verbindung scharf bei 161—162°.

4,692; 3,890 mg Subst. gaben 13,997; 11,629 mg CO_2 und 2,630; 2,157 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_2$	Ber. C 81,33	H 5,12%
$C_{18}H_{16}O_2$	Ber. „ 81,79	„ 6,10%
	Gef. „ 81,41; 81,58	„ 6,27; 6,20%

b) Mit Piperidin als Kondensationsmittel (VI).

2,2 g Benzaldehyd, 3,0 g Phenyl-methyl-diketon, 1,2 g Eisessig und 1,6 g Piperidin, in 10 cm³ absolutem Äther gelöst, werden 7 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten und Zufügen von 100 cm³ Äther wird mit 0,5-n. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert.

Sdp. 70—90°/0,02 mm 1,5 g Gemisch der Ausgangsmaterialien,
„ 135—140°/0,02 mm gelbes Öl,
Rückstand ca. 2 g braunes Harz.

Die letzten Tropfen der Fraktion 135—140° krystallisierten und wurden aus Petroläther umgelöst. Gelbe Prismen vom Smp. 54—55°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

4,183 mg Subst. gaben 12,342 mg CO_2 und 1,911 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_2$ Ber. C 81,33 H 5,12%
Gef. „ 81,39 „ 5,17%

Chinoxalin (VIa). Das gelbe Öl (Sdp. 135—140°/0,02 mm) wurde mit einer Lösung von 0,6 g o-Phenylendiamin in 2 cm³ Methanol versetzt und einige Sekunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen 0,4 g Krystalle aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren scharf bei 144,5—145,5° schmolzen; blassgelbe, prismatische Plättchen, in Chloroform leicht, in den andern organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

4,099 mg Subst. gaben 12,803 mg CO_2 und 1,991 mg H_2O
3,210 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N_2 (17°, 728 mm)

$C_{22}H_{16}N_2$ Ber. C 85,68 H 5,23 N 9,09%
Gef. „ 85,24 „ 5,43 „ 9,37%

Hydrierung des Chinoxalins VIa zum Chinoxalin Va.

120 mg ungesättigtes Chinoxalin (VIa) wurden in 30 cm³ absolutem Alkohol mit vorhydriertem *Raney*-Nickel und Wasserstoff hydriert. Nach 10 cm³ (theoretisch 9 cm³)

[1]) *J. Wegmann* und *H. Dahn*, Helv. **29**, 1247 (1946).

Wasserstoffaufnahme wurde unterbrochen und aufgearbeitet. Nach Animpfen krystallisierten 50 mg Nädelchen, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 67—68° schmolzen. Mischprobe mit (Va) 68—69°, reines (Va) 69—70°.

Hydrierungen des 1,4-Diphenyl-butan-dion-1,2.

1,4-Diphenyl-butanol-1-on-2 (VII).

2,4 g Diketon werden in einer Lösung von 30 cm³ Äther und 5 Tropfen Eisessig mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach einer Stunde ist ein Mol Wasserstoff aufgenommen worden, die Lösung ist vollkommen farblos, die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme fällt rapid ab. Es wird vom Katalysator abfiltriert, dieser 3mal mit je 20 cm³ Chloroform gewaschen. Die Chloroform-Ätherlösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum blieben 2,3 g Öl zurück, die beim Reiben erstarrten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther blieb der Smp. bei 60—61°. Farblose, filzige Nädelchen, schwerlöslich in Äther und Petroläther, leichtlöslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol. Rohausbeute 96%.

3,869 mg Subst. gaben 11,311 mg CO_2 und 2,402 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_2$ Ber. C 79,97 H 6,71%
Gef. „ 79,78 „ 6,95%

Phenylhydrazon. Zu der Lösung von 0,24 g Ketol in 5 cm³ 70-proz. alkoholischem Eisessig werden 0,11 g Phenylhydrazin zugegeben, es wird zum Sieden erhitzt und 18 Stunden stehengelassen. Im ganzen werden 0,3 g gelbe Nädelchen erhalten (88%), die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 122—123° schmelzen.

3,799 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (17°, 739 mm)

$C_{22}H_{22}ON_2$ Ber. N 8,48 Gef. N 8,86%

Semicarbazon. 0,24 g Ketol werden mit einer Lösung von Semicarbazid-acetat in 3 cm³ Methanol zum Sieden erhitzt und eine Stunde stehengelassen. Beim Zusatz von 2 cm³ Wasser scheiden sich Krystalle ab; 0,26 g Rohprodukt. 2mal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert: farblose Plättchen vom Smp. 122—123°.

2,153 mg Subst. gaben 0,268 cm³ N_2 (20°, 735 mm)

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,03%

1,4-Diphenyl-butan-diol-1,2 (VIII).

1,2 g Diketon werden in 15 cm³ Alkohol gelöst und mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach einer Stunde wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen, die Aufnahme entspricht 2 Molen. Nach Abtrennung vom Katalysator wird der Alkohol abdestilliert; beim Erkalten erstarrt das Glykol in Drusen. Dreimal aus Benzol umkrystallisiert, 0,8 g reines Glykol vom Smp. 79—80°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, mässig löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform.

4,001 mg Subst. gaben 11,654 mg CO_2 und 2,706 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_2$ Ber. C 79,30 H 7,49%
Gef. „ 79,44 „ 7,56%

Benzylidenverbindung.

0,24 g Glykol und 0,2 g Benzaldehyd, in 5 cm³ Äther gelöst, wurden mit je 2 Tropfen konz. Salz- und Schwefelsäure versetzt, kurz erwärmt und 2 Tage stehengelassen. Beim Verdunsten krystallisierten 0,24 g Benzylidenverbindung aus. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert: Smp. 73—74°.

4,990 mg Subst. gaben 15,342 mg CO_2 und 3,085 mg H_2O

$C_{23}H_{22}O_2$ Ber. C 83,62 H 6,71%
Gef. „ 83,85 „ 6,92%

Umsetzung des Diketons mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid.

2,4 g Diketon werden in 10 cm³ Pyridin gelöst und mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur oder zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aufgearbeitet. Rohausbeute 2,5 g. Nach Umkrystallisieren wurden 2 Produkte erhalten, ein Körper vom Smp. 106° und einer vom Smp. 156—158°. Beim längern Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel geht der tieferschmelzende in den höherschmelzenden Körper über.

Smp. 106°. Quadratische Plättchen aus der Mutterlauge von Smp. 156°.

3,735 mg Subst. gaben 10,173 mg CO_2 und 2,137 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_3$	Ber. C 74,98	H 6,29%
	Gef. „ 74,33	„ 6,40%

Smp. 156—158°. Krystallisiert je nach Temperatur in prismatschen Plättchen oder langen Nadeln. Zeigt, wie auch der Körper Smp. 106°, saure Eigenschaften.

4,060; 3,848 mg Subst. gaben 11,087; 10,623 mg CO_2 und 2,257; 2,060 mg H_2O
0,322; 0,1825 g Subst. verbrauchten 12,07; 7,10 cm³ 0,1-n. NaOH

$(C_{16}H_{16}O_3)n$	Ber. C 74,98	H 6,29%	Mol.-Gew. 256,29
	Gef. „ 74,51; 75,29	„ 6,22; 5,99%	„ 256; 257

Die Analysen wurden von Frln. *U. Waldner* und den HH. *E. Iselin* und *Ch. Zickendraht* ausgeführt.

Curriculum vitae.

Ich, Urs Peter Weis, wurde am 20. November 1918 in Basel geboren als Sohn des Jakob Weis, Textiltechniker, von Basel, wohnhaft in Binningen, und seiner Gattin Clara geb. Frank von Basel und Langnau, Bern.

Ich besuchte die Primarschule in Binningen und trat im Frühling 1929 ins Humanistische Gymnasium in Basel ein. 1932 trat ich in das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium über. 1936 besuchte ich während fünf Monaten die Handelsschule Neuenburg, kehrte dann ins Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium zurück und legte dort im Frühling 1938 die Maturitätsprüfung ab.

An die Maturitätsprüfung anschliessend immatrikulierte ich mich an der Universität Basel mit Chemie als Hauptfach. Zuerst arbeitete ich an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. F. Fichter und nach seinem Rücktritt unter Herrn Prof. H. Erlenmeyer und bestand im Juni 1942 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie.

Vom Wintersemester 1942/43 an arbeitete ich unter Herrn Prof. P. Ruggli in der Anstalt für organische Chemie und legte im Juni 1944 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend daran begann ich meine Dissertation bei Herrn Prof. P. Ruggli; setzte sie nach seinem Tode im September 1945 unter der Leitung von Herrn Prof. H. Rupe fort.

Im Oktober 1944 übertrug mir Herr Prof. P. Ruggli den Posten des Assistenten für das Praktikum der organischen Chemie für Pharmazeuten.

Die Teilexamina in den Nebenfächern Botanik (19. 3. 41), physikalische Chemie (26. 3. 43) und Physik (22. 10. 43) bestand ich bei den Herren Professoren G. Senn, W. Kuhn und M. Wehrli.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: P. Buchner, H. Erlenmeyer, F. Fichter, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, W. Kuhn, E. C. Mason, E. Miescher, E. Mohler, P. Ruggli, H. Rupe, E. Schlittler, G. Senn, W. Vischer, M. Wehrli und L. Zehnder.